

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-044835

(43)Date of publication of application : 15.02.2000

---

(51)Int.Cl. C09C 3/10  
C08F 2/00  
C08F 2/44  
C08F220/04  
C08F220/28  
C08F230/02  
C08F230/04  
C08F246/00  
C09C 1/62  
C09D 5/38

---

(21)Application number : 10-210648

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 27.07.1998

(72)Inventor : TAKASE SHUNSUKE

---

**(54) RESIN-COATED METALLIC PIGMENT AND METALLIC COATING MATERIAL PRODUCED BY USING THE PIGMENT**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a resin-coated metallic pigment giving a coating material, etc., having excellent gloss retention, alkali resistance and storage stability while keeping excellent gloss of a specific metallic pigment.

**SOLUTION:** The objective resin-coated metallic pigment is produced by using a metallic pigment produced by disintegrating a physically deposited film, dispersing the pigment in an organic solvent, adding (A) at least one kind of substances selected from esters of a radically polymerizable unsaturated carboxylic acid, phosphoric acid having radically polymerizable double bond, etc., and a specific coupling agent, adding (B) a monomer having  $\geq 3$  radically polymerizable double bonds and (C) a polymerization initiator and polymerizing the monomers while slowly adding the component B and/or the component C.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-44835

(P2000-44835A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 9 C 3/10		C 0 9 C 3/10	4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/00		C 0 8 F 2/00	A 4 J 0 3 7
2/44		2/44	A 4 J 0 3 8
220/04		220/04	4 J 1 0 0
220/28		220/28	

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-210648	(71) 出願人	000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成10年7月27日 (1998.7.27)	(72) 発明者	高瀬 俊介 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂被覆金属顔料およびそれを用いたメタリック塗料

(57) 【要約】

【課題】 特定の金属顔料の優れた光沢を維持しながら、塗料等に用いた場合に光沢保持率、耐アルカリ性、貯蔵安定性に優れた樹脂被覆金属顔料を提供する。

【解決手段】 特定の方法より製造された金属顔料を有機溶剤に分散し、次いで (A) ラジカル重合性不飽和カルボン酸、ラジカル重合性二重結合を有するリン酸等のエステル、特定のカップリング剤の少なくとも1種を添加し、さらに (B) ラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体と (C) 重合開始剤とを添加し、かつ (B) と (C) の少なくとも一を徐々に添加し重合して得られる樹脂被覆金属顔料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 物理蒸着膜破砕法により製造された金属顔料を有機溶剤に分散せしめ、次いで (A) ラジカル重合性不飽和カルボン酸、ラジカル重合性二重結合を有するリン酸またはホスホン酸のモノまたはジエステル、ラジカル重合性二重結合を有するカップリング剤から選ばれた少なくとも 1 種を添加し、さらに (B) ラジカル重合性二重結合を 3 個以上有する単量体と (C) 重合開始剤とを添加し、かつその際 (B) と (C) の少なくとも一方を徐々に追加添加し重合せしめて得られる樹脂被覆金属顔料。

【請求項 2】 (B) ラジカル重合性二重結合を 3 個以上有する単量体として、ラジカル重合性二重結合を 3 個有する単量体とラジカル重合性二重結合を 4 個以上有する単量体を併用し、かつ該ラジカル重合性二重結合を 4 個以上有する単量体の量が前記ラジカル重合性二重結合を 3 個以上有する単量体総量に対して重量比で 10~60% である請求項 1 に記載の樹脂被覆金属顔料。

【請求項 3】 (B) と (C) の少なくとも一方を徐々に追加添加するにあたり、重合時間の 20% 以上の時間をかけたものである請求項 1 または 2 に記載の樹脂被覆金属顔料。

【請求項 4】 ラジカル重合性二重結合を 4 個以上有する単量体の官能基当たりの分子量が 30 以上 200 以下である請求項 2 に記載の樹脂被覆金属顔料。

【請求項 5】 耐アルカリ性が 2.0 以下である請求項 1 ないし 4 のいずれかに記載の樹脂被覆金属顔料。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の樹脂被覆金属顔料を含有するメタリック塗料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、物理蒸着とその後のフィルム破砕により製造される金属顔料を樹脂被覆した金属顔料に関し、さらに詳しくは、塗料顔料として使用したとき、これまでにない優れた金属光沢、意匠性を維持しつつ耐薬品性、耐水性、光沢、金属感に優れたメタリック塗膜を与える樹脂被覆金属顔料およびその製造方法に関するものである。また、上記樹脂被覆金属顔料、塗料用樹脂、および希釈剤からなる新規なメタリック塗料、さらに水性塗料中における貯蔵安定性に優れ、耐薬品性、耐候性等に優れたメタリック塗膜を与える塗料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、メタリック塗料用、印刷インキ用、プラスチック練り込み用等に、メタリック感を重視する美粧効果を得る目的で金属顔料が使用されている。それら金属顔料の中でも、近年、担体上に金属フィルムを物理蒸着し、その後フィルムを破砕することにより製造される金属顔料が、これまでにない優れた光学特性を持つので特に注目されている。例えば、METAL

URE (登録商標) の名で知られる単層アルミニウム顔料を用いた塗膜、印刷物は、非常に金属光沢が高く、従来のアルミニウム顔料とは比べものにならないほど鏡面のような仕上がりとなる。また、蒸着層を多層としたいわゆる光学的可変顔料を使用した塗膜、印刷物は、鮮やかな干渉色を有して角度依存型の著しい色陰影変化を生み出すというこれまでにない意匠性を得ることができる。

【0003】従来からも金属顔料を用いて得られた塗膜や樹脂成形品は、耐酸、耐アルカリ性等の耐薬品性および耐水性が十分でなく、また耐候性が劣るという欠点があった。すなわち、経時的に塗面が変色したり光沢が低下するためにその使用用途が限定されるというものである。ところが、特に物理蒸着膜破砕法すなわち物理蒸着とその後のフィルム破砕により製造される金属顔料は、その優れた金属光沢、意匠性を出す塗装方法の一つとして、金属顔料を含んだベース塗膜の保護層となるトップコートを塗装しない手法が採られることがある。その際、塗料中の塗料樹脂の配合比を少なくして、できるだけ薄い塗膜となるように塗装すると、物理蒸着とその後のフィルム破砕により製造される金属顔料の金属光沢が更に増す。しかしその場合、トップコートがないこと、および物理蒸着とその後のフィルム破砕により製造される金属顔料は、その厚みが非常に薄くて表面積が大きいという特徴により、従来のアルミニウム顔料などの金属顔料より耐薬品性がさらに著しく劣るという問題がある。

【0004】それ故、優れた金属光沢、意匠性のある物理蒸着とその後のフィルム破砕により製造される金属顔料においては、従来の金属顔料以上に耐薬品性、耐水性、さらには耐候性の優れたものの提供が強く望まれている。この課題の改善策として、物理蒸着とその後のフィルム破砕により製造される金属顔料成分を保護する方法が提案されている。

【0005】たとえば、特開平 10-88026 号公報に、物理蒸着とその後のフィルム破砕により製造される金属顔料の表面を不動態化保護層で覆うことにより解決する方法が開示されている。しかしながら、この方法では塗料化時の塗料中では金属顔料表面が保護されるものの、塗装されメタリック塗膜となったときに耐薬品性が十分でないという欠点を有している。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】物理蒸着膜破砕法により製造される金属顔料の優れた光沢、意匠性を維持しながら、塗料顔料として使用したとき、耐薬品性、耐水性、光沢、金属感に優れたメタリック塗膜を与えることができる樹脂被覆金属顔料を提供する。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような物理蒸着とその後のフィルム破砕により製造される金

属顔料の問題点を解決すべく鋭意研究を続けた結果、ラジカル重合性不飽和カルボン酸、ラジカル重合性二重結合を有するリン酸またはホスホン酸のモノまたはジエステル、およびラジカル重合性二重結合を有するカップリング剤から選ばれた少なくとも一種を使用し、またラジカル重合性二重結合を 3 個以上有する単量体または重合開始剤の少なくともどちらか一方を重合系に連続追加添加して得られた共重合体によって物理蒸着とその後のフィルム破砕により製造される金属顔料の表面を樹脂被覆することにより、目的を達成し得る事実を見出し本発明に至った。

【0008】すなわち、本発明は、以下の (1) ~ (6) である。

(1) 物理蒸着膜破砕法により製造された金属顔料を有機溶剤に分散せしめ、次いで (A) ラジカル重合性不飽和カルボン酸、ラジカル重合性二重結合を有するリン酸またはホスホン酸のモノまたはジエステル、ラジカル重合性二重結合を有するカップリング剤から選ばれた少なくとも 1 種を添加し、さらに (B) ラジカル重合性二重結合を 3 個以上有する単量体と (C) 重合開始剤とを添加し、かつその際 (B) と (C) の少なくとも一方を徐々に追加添加し、重合せしめて得られる樹脂被覆金属顔料。

(2) (B) ラジカル重合性二重結合を 3 個以上有する単量体として、ラジカル重合性二重結合を 3 個有する単量体とラジカル重合性二重結合を 4 個以上有する単量体を併用し、かつ該ラジカル重合性二重結合を 4 個以上有する単量体の量が前記ラジカル重合性二重結合を 3 個以上有する単量体総量に対して重量比で 10~60%である上記 (1) に記載の樹脂被覆金属顔料。

(3) (B) と (C) の少なくとも一方を徐々に追加添加するにあたり、重合時間の 20% 以上の時間をかけたものである上記 (1) または (2) に記載の樹脂被覆金属顔料。

(4) ラジカル重合性二重結合を 4 個以上有する単量体の官能基当たりの分子量が 30 以上 200 以下である上記 (2) に記載の樹脂被覆金属顔料。

(5) 耐アルカリ性が 2.0 以下である上記 (1) ないし (4) のいずれかに記載の樹脂被覆金属顔料。

(6) 上記 (1) ないし (5) のいずれかに記載の樹脂被覆金属顔料を含有するメタリック塗料。

【0009】本発明による樹脂被覆金属顔料は、従来にない卓越した耐薬品性を示すとともに、原料の、物理蒸着膜破砕法すなわち物理蒸着とその後のフィルム破砕により製造される金属顔料の持つ優れた金属光沢および意匠性を維持し、かつ、優れた貯蔵安定性を有するものである。本発明に使用される物理蒸着膜破砕法すなわち物理蒸着とその後のフィルム破砕により製造される金属顔料としては、物理蒸着により 100nm 以下の厚みで作成されたものであれば良く特に制限されない。たとえ

ば、特開平 10-88026 号公報に記載されたものが挙げられ、具体的には、METALURE (登録商標) の名で知られる単層アルミニウム顔料が例示される。

【0010】本発明の樹脂被覆金属顔料を得るには、先ず未処理の上記の物理蒸着膜破砕法による金属顔料を有機溶剤中に分散後、加温し、攪拌しながら (A) ラジカル重合性不飽和カルボン酸、ラジカル重合性二重結合を有するリン酸またはホスホン酸モノまたはジエステル、及びラジカル重合性二重結合を有するカップリング剤から選ばれた少なくとも 1 種を添加し金属顔料の表面を処理する。次に (B) ラジカル重合性二重結合を 3 個以上有する単量体と (C) 重合開始剤の少なくとも一方を徐々に連続的にまたは間欠的に追加しながら重合して、金属顔料表面に樹脂層を形成させることで得られる。

【0011】まず未処理の上記の物理蒸着膜破砕法による金属顔料を有機溶剤中に分散する。有機溶剤は、金属顔料に対し不活性であればよく、例えばヘキサン、ヘプタン、オクタン、ミネラルスピリット等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル等のエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、エチレングリコールモノエチルエーテル等のセロソルブ類が挙げられる。

【0012】有機溶剤中の金属顔料の重量濃度は 0.1~30% が望ましい。0.1% 未満では均一な分散は得られるが取扱いの溶剂量が過大となり後で取り除くための労力を要し好ましくない。30% を越えると金属顔料の分散が不均一となりやすく好ましくない。次に、

(A) ラジカル重合性不飽和カルボン酸、ラジカル重合性二重結合を有するリン酸またはホスホン酸のモノまたはジエステル、ラジカル重合性二重結合を有するカップリング剤から選ばれた少なくとも 1 種を添加する。

【0013】ラジカル重合性不飽和カルボン酸及びラジカル重合性二重結合を有するリン酸ホスホン酸モノまたはジエステルは、一般に不活性有機溶剤に対する溶解度が高いため、比較的容易に均一分散が可能となり、耐薬品性・水系塗料中での貯蔵安定性低下を起こしにくく好ましい。(A) 成分の中では特にラジカル重合性不飽和カルボン酸が好ましい。

【0014】ラジカル重合性不飽和カルボン酸としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸等が例示され、その一種または二種以上を混合して使用することができる。使用される量は該金属顔料の種類と特性、特にその表面積によって異なるが、一般には金属顔料 100 重量部に対して 0.01 重量部から 10 重量部の間であり、更に好ましくは 0.1 重量部~5.0 重量部である。0.01 重量部未満では、発明の効果、即ち、耐アルカリ性や耐酸性などの耐薬品性が良好に発揮されず、また、重合性二重結合を 3 個以上有する単量体を金属顔料表面に重合する時、重合系がゲル化

し、攪拌できなくなることがある。また、10重量部を越えて使用しても耐薬品性等の効果に増大がない。

【0015】ラジカル重合性二重結合を有するリン酸またはホスホン酸のモノまたはジエステルとしては、2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジ-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、トリ-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジ-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、トリ-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、ジブチル-2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、ジオクチル-2-アクリロイロキシエチルホスフェート、2-メタクリロイロキシプロピルホスフェート、ビス(2-クロロエチル)ビニルホスホネート、ジアリルジブチルホスホナクシネート等が挙げられ、その一種または二種以上を混合して使用することができる。好ましいものとしてはリン酸モノエステルを挙げることができる。これはリン酸基の持つOH基が2個あることにより、より強固にアルミニウム粒子表面に固定されることに起因すると推定される。より好ましいリン酸モノエステルとして、メタクリロイロキシ基およびアクリロイロキシ基を有したモノエステルが挙げられ、例えば、2-メタクリロイロキシエチルホスフェート、2-アクリロイロキシエチルホスフェートが挙げられる。その使用量は、金属顔料の種類と特性、特にその表面積によって異なるが、一般には該金属顔料100重量部に対して0.01重量部から30重量部の間である。更に好ましくは0.1重量部~20重量部である。0.01重量部未満では、本発明の効果、即ち、耐アルカリ性などの耐薬品性が良好に発揮されず、20重量部を越えて使用してもその効果の増大は期待できない。

【0016】ラジカル重合性二重結合を有するカップリング剤としては、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤等が挙げられる。シランカップリング剤の例としては、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニル・トリス(β-メトキシエトキシ)シラン等が挙げられる。

【0017】チタネート系カップリング剤の例としては、イソプロピルイソステアロイルジアクリルチタネート等が挙げられる。アルミニウム系カップリング剤の例としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート、ジルコアルミネート等が挙げられる。使用されるラジカル重合性二重結合を有するカップリング剤の量は金属顔料の種類と特性、特に表面積によって異なるが、一般には該金属顔料100重量部に対して0.01重量部から20重量部の間である。0.01重量部未満では、本発明の効果、即ち、耐アルカリ性などの耐薬品性が良好に発揮されず、20重量部を越えて使用しても

その効果の増大は期待できない。

【0018】(A)成分の添加は40℃~150℃の温度で加温、攪拌しながら行うことが望ましい。40℃未満では(B)の重合温度まで昇温するのに時間を要し、150℃を越えると有機溶剤の蒸気の発火等に対する配慮を十分にしなければならず好ましくない。(A)成分の添加終了後、40℃~150℃の温度で引き続き5分~10時間程度攪拌を続けることが好ましい。この時間が5分未満では(A)の有機溶剤中の拡散および金属顔料表面への吸着が不十分となりやすく、10時間を越えても効果の増大はなく時間を要するのみで好ましくない。

【0019】次に(B)ラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体と(C)重合開始剤を添加する。

(B)ラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体としては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールプロパントテトラアクリレート、ジートリメチロールプロパントテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジ-ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジ-ペンタエリスリトールペンタアクリレートモノプロピオネート等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上混合し使用する。

【0020】これらのうちでラジカル重合性二重結合を4個以上有する単量体としては、ジートリメチロールプロパントテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジ-ペンタエリスリトールヘキサアクリレートが好ましい例として挙げられる。(B)ラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体の使用量は、金属顔料の金属分100重量部に対して2重量部~50重量部の間であり、更に好ましくは、3重量部~40重量部である。2重量部未満では、発明の効果、即ち、耐薬品性が低下し、50重量部を越えると、効果の増大も期待できず、また、光輝性、光沢などのメタリック塗料としての基本特性が低下し実用に供し難い。

【0021】(C)重合開始剤は、一般にラジカル発生剤として知られるものであり、特に制限されない。たとえば、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ビス(4-tert-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート等のパーオキサイド類、および2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル等のアゾ化合物が挙げられる。使用される量は特に限定されないが、ラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体100重量部に対して、0.1重量部~50重量部程度である。

【0022】(B)成分と(C)成分の添加においては、(B)と(C)の少なくとも一方を徐々に連続的に追加しながら添加、重合して金属顔料表面に樹脂層を形

成させる。これにより金属表面に高度に3次元架橋した樹脂層が形成すると考えられる。ここにいう徐々に追加添加するとは、ある程度の時間をかけて少量ずつ連続的又は間欠的に添加する意味であり、一括添加することは排除される。ここに言うある程度の時間としては重合時間の20%以上であることが好ましい。添加時間が重合時間の20%未満であると金属顔料表面の樹脂被覆の形成が不均一となり好ましくない。

【0023】また、添加時間は重合時間の90%以下であることが好ましく、更に反応時間を早め生産性を高めるためには、70%以下にすることが望ましい。ここにいう重合時間とは、(B)と(C)両者が反応系中に同時に存在した時点から、(B)の未反応物が1%未満になるまでの時間をいう。重合時間としては、特に限定されないが2時間～10時間程度の間で設定することが好ましい。

【0024】添加の態様としては、(B)と(C)両方を同時に徐々に添加する態様、(C)を先に添加後

(B)のみを徐々に添加する態様、または(B)を先に添加後(C)のみを徐々に連続的に追加添加するなどの種々の態様をとることができる。具体的に、徐々に追加添加する方法としては、対象となる成分を有機溶剤に希釈し定量ポンプ等を用い一定速度でフィードすることが好ましい。

【0025】添加する際の温度は、重合が生ずればよく特に限定されないが60℃～150℃が好ましい。また、重合効率を高めるために窒素、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気下で添加、重合することが望ましい。本発明の中でラジカル重合性二重結合3個以上有する単量体

(B)として、ラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体とラジカル重合性二重結合を4個以上有する単量体を併用することが好ましい。このようにすると樹脂被覆金属顔料の耐アルカリ性や耐酸性の耐薬品性が飛躍的に向上する。

【0026】ラジカル重合性二重結合を4個以上有する単量体の使用割合は、(B)ラジカル重合性二重結合を3個以上有する単量体の総量に対して、重量比で60%以下であり、好ましくは20%～50%である。また、ラジカル重合性二重結合を4個以上有する単量体の官能基当たりの分子量が30以上200以下である場合、さらにこの効果が増大するので好ましい。この理由は明らかでないが、高度に3次元架橋するためと考えられる。

【0027】(A)ないし(C)成分以外に、本発明の効果を損なわない範囲で1分子中に重合性二重結合を1ないし2個有する単量体を使用しても良い。その例としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコール

ジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ジビニルベンゼン等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を混合して使用することができる。その使用量は金属顔料の100重量部に対して0.1重量部から10重量部の間である。使用量が10重量部を越えると、発明の効果、即ち、得られる樹脂被覆金属顔料を使用しメタリック塗膜を作成した時、特性が低下し、又、金属顔料の耐熱安定性も低下し、実用に供し難い。

【0028】本発明の樹脂被覆金属顔料は、処理前の金属顔料に比べて比表面積の増加は若干認められるが、従来法で得られた樹脂被覆金属顔料の増加に比べ大幅に小さく、吸油量が小さいのが特徴である。このことは、金属表面に形成した樹脂層が均一で、かつ高度に3次元架橋したためであると考えられ、本発明の樹脂被覆金属顔料を使用した塗膜の耐薬品性、光沢、耐候性等に優れた特性を示すものである。

【0029】本発明の樹脂被覆金属顔料を塗料に使用したときの耐アルカリ性は2.0以下であることが好ましい。この範囲であれば、トップコート無しでも実用上十分な耐久性能を得ることができる。本発明の樹脂被覆金属顔料を含有するメタリック塗料は、溶剤型塗料、水性塗料、粉体塗料等、何れの形態でも使用可能である。また、このメタリック塗料は主として3つの基本成分、即ち(a)塗料用樹脂、(b)樹脂被覆金属顔料、(c)希釈剤から適宜選択して作製すればよい。

【0030】溶剤型塗料で使用する塗料用樹脂としては、従来メタリック塗料で用いられている塗料用樹脂の中の任意のものをを用いることができる。その樹脂としては、アクリル樹脂、アルキッド樹脂、オイルフリーアルキッド樹脂、塩化ビニル樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、尿素樹脂、セルロース系樹脂、エポキシ樹脂、フッ素樹脂等が挙げられ、これらは単独で用いてもよいし混合して用いてもよい。

【0031】溶剤型塗料として使用する場合は樹脂被覆金属顔料の使用量は、塗料用樹脂100重量部に対して0.1重量部～300重量部であることが好ましく、更に0.2重量部～200重量部用いることが好ましい。この樹脂被覆金属顔料が0.1重量部未満であると、メタリック塗料として必要な金属光沢が不十分であり、また、300重量部を越えて用いると、塗料中の金属顔料の量が多くなり過ぎて、塗装作業性が悪くなり、かつ、塗膜物性も劣り実用的でない。

【0032】溶剤型塗料において使用できる希釈剤としては、トルエン、キシレン等の芳香族系化合物、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族系化合物、エタノール、ブタノール等のアルコール類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、メチルエチルケトン等のケトン

類、トリクロロエチレン等の塩素化合物、エチレングリコールモノエチルエーテル等のセロソルブ類が挙げられ、これらの希釈剤は単独または二種以上混合して使用できる。その組成は塗料用樹脂に対する溶解性、塗膜形成特性、塗装作業性等を考慮して適宜決定すればよい。

【0033】さらに、メタリック塗料には、塗料業界で一般に使用されている顔料、染料、湿潤剤、分散剤、色分け防止剤、レベリング剤、スリップ剤、皮張り防止剤、ゲル化防止剤、消泡剤等の添加剤を加えることができる。また、メタリック塗料は、水性塗料用樹脂を用いることにより水性塗料としても使用可能である。ここで水性塗料用樹脂とは、水溶性樹脂または水分散性樹脂であって、これらの単独または混合物であってもよい。その種類は目的、用途により千差万別であり、特に限定されるものではないが、一般にはアクリル系、アクリルメラミン系、ポリエステル系、ポリウレタン系等の水性塗料用樹脂が挙げられ、中でもアクリルメラミン系が最も汎用的に使用されている。

【0034】水性塗料に使用される樹脂被覆金属顔料は、塗料用樹脂 100 重量部に対して 0.1 重量部～300 重量部である。特に 0.2 重量部～200 重量部用いることが好ましい。この樹脂被覆金属顔料が 0.1 重量部未満であると、メタリック塗料として必要な金属光沢が不十分であり、また、300 重量部を越えて用いると、塗料中の金属顔料の量が多くなり過ぎて、塗装作業性が悪くなり、かつ、塗膜物性も劣り実用的でない。

【0035】また、各種添加剤としては、例えば、分散剤、増粘剤、タレ防止剤、防カビ剤、紫外線吸収剤、成膜助剤、界面活性剤、その他の有機溶剤、水等、当該分野に於いて通常使用され得るものであって、本発明に於ける効果を損なわないもの及び量であれば、添加しても差し支えない。本発明の樹脂被覆金属顔料はメタリック塗料用、印刷インキ用、プラスチック練り込み用途に好適に使用でき、高い意匠性を発揮できる。

【0036】また、本発明の樹脂被覆金属顔料を用いたメタリック塗料は、優れた耐候性を有するため、耐久性を要求される自動車のボディやバンパー、サイドミラー等の部品、瓦、屋根、壁等の建築外装、家電等の分野に好適に使用できる。

#### 【0037】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施例を示す。また、本実施例で用いる試験方法および測定方法を以下に詳述する。

#### (1) 評価用塗板の作製

樹脂被覆顔料を使用し、表 1 に示す塗料配合にて、耐アルカリ性評価用のメタリック塗料を調製する。

【0038】該塗料の粘度をシンナー（酢酸ブチル 30 重量部、トルエン 45 重量部、イソプロピルアルコール 20 重量部、エチルセロソルブ 5 重量部を混合したもの）にて 13 秒（フォードカップ #4 を使用し、20℃

で測定）に調整し、ABS 樹脂板に膜厚が 10 μ になるように吹き付け塗装する。その後 50℃ で 30 分乾燥し、評価用塗板を作製する。

#### (2) 耐アルカリ性の測定

上記塗板の下半分を 2.5N-NaOH 水溶液を入れたビーカーに浸漬し、20℃ で 24 時間放置する。試験後の塗板を水洗、乾燥したのち、浸漬部と未浸漬部を、JIS-Z-8722 (1982) の条件 d (8-d 法) により測色し、JIS-Z-8730 (1980) の 6.3.2 により色差 ΔE を求める。

#### (3) 光沢保持率

光沢計を用いて 60 度光沢（入射角、反射角とも 60 度）を測定する。上記 (1) で作製した塗板の 60 度光沢の測定値を G'、樹脂被覆処理をしていない未処理金属顔料を用いて同様に作製した塗板の 60 度光沢の測定値を G とし、光沢保持率 R を下式によって求める。

$$【0039】R = (G' / G) \times 100$$

#### (4) 水系塗料中の貯蔵安定性

表 2 の配合により水系塗料を調整する。200 ml の三角フラスコにこの水系塗料 100 g を入れ、ゴム栓付きメスピペットを取り付け、50℃ で 24 時間放置して発生したガス量を測定する。発生ガス量が樹脂被覆金属顔料 1 g あたり 10 cc 以下を○、発生ガス量が樹脂被覆金属顔料 1 g あたり 10 cc 超過を×とした。

#### 【0040】

【実施例 1】容積 1 リットルの四つ口フラスコに、物理蒸着膜破砕法により製造された金属顔料（商品名：METALURE L55350（エッカルト・ベルケ社製）、酢酸エチル分散タイプ、不揮発分 10%）200 g および酢酸エチル 200 g を加え、窒素ガスを導入しながら攪拌し、系内の温度を 70℃ に昇温した。次いで、アクリル酸 0.71 g を添加し 70℃ で 30 分攪拌を続けた。次にトリメチロールプロパントリメタクリレート 4.0 g とジトリメチロールプロパントトラアクリレート（官能基当たりの分子量 116.5）1.7 g と 2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル 1.14 g を酢酸エチル 40 g に溶解させ、その溶液を定量ポンプにより約 0.26 g/min. の速度で 3 時間かけて添加し、その後系内の温度を 70℃ に保ちながら合計 6 時間重合した。この時点でサンプリングしたる液中のトリメチロールプロパントリメタクリレートの未反応量をガスクロマトグラフィで分析したところ、添加量の 99.5% 以上が反応していた。重合終了後、自然冷却し、樹脂被覆金属顔料ペーストを得た。このペーストの不揮発分（JIS-K-5910 による）は、6.0 重量%であった。

【0041】これを用いて、上記試験方法および測定方法に基づいて性能評価を行った。その結果を表 3 に示す。なお、表 3 中の多官能単量体配合率とは、ラジカル重合性二重結合を 3 個以上有する単量体総量中にラジカ

ル重合性二重結合を4個以上有する単量体が含まれる率(重量比)を意味する。

【0042】また、添加時間(%)とは、徐々に追加添加した(B)成分もしくは(C)成分の添加時間の重合時間に対する比率を意味する。また、上記で得た樹脂被覆金属顔料ペーストを用いて、表3の配合により水性塗料を作製した後、エアースプレー塗装で膜厚30μmになるようにアルミ板に塗装し、170℃で20分乾燥して塗膜を作製して目視評価したところ、優れた金属光沢を示した。

#### 【0043】

【実施例2】実施例1で用いたトリメチロールプロパントリメタクリレートとジトリメチロールプロパントラアクリレートの代わりにトリメチロールプロパントリメタクリレート5.7gを用いたこと以外は実施例1と同様にして樹脂被覆金属顔料ペーストを作製した。このペーストの不揮発分(JIS-K-5910による)は、6.0重量%であった。

【0044】これを用いて、上記試験方法および測定方法に基づいて性能評価を行った。その結果を表3に示す。

#### 【0045】

【比較例1】実施例2において、ポンプによる連続追加添加操作をせずに(B)成分および(C)成分を一括して添加したこと以外は、実施例2と同様にして樹脂被覆金属顔料を作製した。このペーストの不揮発分(JIS-K-5910による)は、6.0重量%であった。

【0046】これを用いて、上記試験方法および測定方法に基づいて性能評価を行った。その結果を表3に示す。

塗料配合(重量部)

樹脂被覆金属顔料(不揮発分換算)	1
シンナー **	350
アクリル樹脂 **	100
硝化綿樹脂溶液 **	50
合 計	501

\* 1 酢酸ブチル30部、トルエン45部、イソプロピルアルコール20部、エチルセロソルブ5部を混合したもの

\* 2 常乾型アクリル樹脂、商品名アクリディックA-166(不揮発分:45%のもの)、大日本インキ化学(株)製

\* 3 工業用硝化綿(商品名LIG 1/2(不揮発分70%のもの)、旭化成工業(株)製)を\*1のシンナーで不揮発分が16%になるように調整したもの

#### 【0049】

#### \*【0047】

【比較例2】容積1リットルの四つ口フラスコに、アルミペースト(旭化成工業株式会社製、商品名:MC-808、不揮発分56%のもの、物理蒸着膜破砕法で作製されたものではない。)90gおよびミネラルスピリット300gを加え、窒素ガスを導入しながら攪拌し、系内の温度を70℃に昇温した。次いで、アクリル酸0.375gを添加し70℃で30分攪拌を続けた。次にトリメチロールプロパントリメタクリレート2:5gとジトリメチロールプロパントラアクリレート(官能基当たりの分子量116.5)1.0gと2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリル0.35gをミネラルスピリット19gに溶解させ、その溶液を定量ポンプにより約0.13g/min.の速度で3時間かけて添加し、その後系内の温度を70℃に保ちながら合計6時間重合した。この時点でサンプリングしたる液中のトリメチロールプロパントリメタクリレートの未反応量をガスクロマトグラフィで分析したところ、添加量の99.5%以上が反応していた。重合終了後、スラリーを濾過し、樹脂被覆アルミペーストを得た。このペーストの不揮発分(JIS-K-5910による)は、65.0重量%であった。この樹脂被覆アルミペーストを用いて、表1の塗料配合によりメタリック塗料を作成し、上記手法に従ってメタリック塗膜を作成した。その塗膜の目視の金属光沢は、樹脂被覆アルミペーストとしては優れているものの、実施例1および実施例2で得られた樹脂被覆金属顔料を用いた塗膜の方がはるかに優れていた。

#### 【0048】

\* 30 【表1】

#### 【表2】



樹脂被覆金属顔料の不揮発分	2
水溶性アクリル樹脂 (加熱残分=50%) *1	370
水溶性メラミン樹脂 (加熱残分=50%) *2	100
純水	491
合 計	963

\*1 商品名: アルマテックスWA-911 (三井東圧化学 (株) 製) に、ジメチルエタノールアミンを加え、pHを9.5に調整したもの。

\*2 商品名: サイメル350 (三井サイテック (株) 製)

【0050】

【表3】

	多官能単量体 配合率 (%)	添加時間 (%)	水系塗料中の 貯蔵安定性	耐アルカリ性 $\Delta E$ (8-d法)	光沢 保持率 (%)
実施例1	29	50	○	0.7	99
実施例2	0	50	○	1.7	98
比較例1	29	0	×	2.5	90

【0051】

【発明の効果】物理蒸着膜破砕法により製造される金属

顔料の優れた光沢を維持しながら、塗料等に用いた場合に光沢保持率、耐アルカリ性、貯蔵安定性に優れる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 0 8 F 230/02  
230/04  
246/00

C 0 9 C 1/62  
C 0 9 D 5/38

C 0 8 F 230/02  
230/04  
246/00

C 0 9 C 1/62  
C 0 9 D 5/38

F ターム(参考) 4J011 CA05 CA10 HA03 PA03 PB02  
PB16 PB17 PB25 PC02  
4J037 AA04 CB01 CB07 CB10 CB12  
CB15 CC11 CC16 CC17 DD19  
EE03 EE04 EE12 EE23 EE28  
FF09 FF22 FF25 FF30  
4J038 BA021 CD031 CD091 CG141  
CH031 DA141 DA161 DB001  
DD121 DD181 DD231 FA011  
HA066 KA08 KA15 MA02  
MA07 MA08 NA01 NA03 NA04  
NA26 PC02 PC03 PC04  
4J100 AH31Q AJ02P AJ08P AJ09P  
AL08Q AL63R AL65R AL66Q  
AL67Q AP16Q BA04Q BA15Q  
BA65Q BA71Q BA77Q BA95Q  
BB01Q BC43Q CA05 CA23  
DA01 FA03 FA35 JA01 JA07